Ueber

Alantolacton

und die

Anlagerung von Blausäure

an

ungesättigte Lactone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Bernh. Jos. Kallen

aus Bergheim.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Aus der Wurzel von Inula Helenium erhält man durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol verhältnissmässig grosse Mengen einer in feinen Nadeln krystallisirenden Substanz, auf welche schon Geoffroy und Lefébure aufmerksam machten.

Von Dumas[1]) wurde dieselbe zuerst untersucht und die Formel C_7H_9O dafür aufgestellt.

Berechnet für C_7H_9O	Gefunden
C 77,06 %	76,9 %
H 8,26 %	8,8 %
O 14,68 %	

Gerhardt beschäftigte sich eingehender mit diesem, von den früheren Forschern „Alantkampfer", von ihm „Helenin" genannten Körper. Er fand den Schmelzpunkt bei 72° und stellte zuerst die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ auf[2]), die er später verwarf und dafür auf Grund der erhaltenen Derivate die Formel $C_{21}H_{28}O_3$ annahm.[3])

Diese widersprechenden Angaben, vor allem jedoch die Beziehungen, in denen der Körper nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. XV, 159. Journ. d. chim. med. Juin 1835.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **34**, 192. Ann. de Chim. e. Phys. (2) **72**, 163.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 389. Ann. de Chim. e. Phys. (3) **12**, 188.

den Arbeiten von Gerhardt zum Naphtalin stehen dürfte, veranlassten mich schon im Jahre 1873, die Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Dabei gelang es mir, aus dem alkoholischen Auszuge der Alantwurzel drei verschiedene Körper zu isoliren und zwar:

I. Eine flüssige, bei 200° siedende Substanz von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche in sehr geringer Menge und wie es scheint, nur in ganz frischer Alantwurzel vorkommt.

II. Einen in vierseitigen Prismen krystallisirenden, bei 110° schmelzenden Körper, welchem nach der Analyse die Formel C_6H_8O, resp. ein Vielfaches derselben zukommt. Derselbe ist bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar, bei einem Drucke von 14 mm siedet er dagegen, wie ich bei einem neuerdings angestellten Versuche fand, ohne Zersetzung bei ca. 240°. Gegen die gewöhnlichen Reagentien verhält er sich indifferent; deshalb wurde, besonders auch, da der Körper nur in geringer Menge in der Wurzel vorkommt, von einer weiteren Untersuchung vorläufig Abstand genommen.

III. Den vorigen ähnliche Krystalle von 76°[1]) Schmelzpunkt, welche neben harzigen Substanzen den Hauptbestandteil des Auszuges bilden, und die auch jedenfalls Gerhardt in mehr oder weniger reinem Zustande vorgelegen haben. Dieselben lösen sich beim Erwärmen in verdünnter Aetzkalilösung auf. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure nicht, wie Dumas und Gerhardt angeben, den Körper in unverändertem Zustande wieder ab, sondern eine wohl charakterisirte Säure, welche sich durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoff und ein Sauerstoff

[1]) Berl. Ber. IX, 154, ist infolge eines Druckfehlers 66° angegeben.

von dem ursprünglichen Körper unterscheidet. Allerdings geht die Säure sehr leicht – schon beim Stehen in der mit verdünnter Salzsäure versetzten Flüssigkeit — unter Abspaltung von Wasser in die bei 76° schmelzende Substanz zurück, aus welchem Grunde auch die Bildung der Säure von den genannten Forschern übersehen wurde.

Für den Körper schlug ich den Namen „Alantsäureanhydrid“ vor, für die durch Aetzkali erhaltene Säure den Namen „Alantsäure“.

Nach der weiteren Untersuchung kommt dem Anhydrid die Formel

$$C_{14}H_{20}\begin{cases} O \\ OC \end{cases}$$

zu, der Säure die Formel

$$C_{14}H_{20}\begin{cases} OH \\ CO_2H. \end{cases}$$

Die leichte Anhydridbildung, sowie die weiteren Reaktionen lassen keinen Zweifel, dass das Alantsäureanhydrid zu den von Fittig und Bredt[1]) zuerst genauer untersuchten Lactonen gehört, weshalb dasselbe auch von Bredt und Posth[2]) mit dem Namen „Alantolacton“ bezeichnet wurde.

Bevor ich über die neueren Untersuchungen des Alantolactons berichte, sei es mir gestattet, die bereits früher dargestellten und in den Berliner Berichten, Band VI und IX, aufgeführten Verbindungen hier nochmals zu erwähnen und etwas ausführlicher zu beschreiben.

---

[1]) Berl. Ber. **13**, 748, **14**, 2261. Ann. Chem. Pharm. **200**, 62,94, **208**, 111, **216**, 26.

[2]) Wilhelm Posth. Inaugural-Dissertation. Bonn 1892.

Dieselben betrafen:

I.

1. Alantolacton.
2. Alantsäure und deren Verbindungen.
3. Alantsäureamid und dessen Verbindungen.

Die neuerdings im chemischen Institute der Universität Bonn ausgeführte Untersuchung erstreckt sich auf folgende Verbindungen, welche im Anschluss an die vorigen beschrieben werden sollen.

II.

Einwirkung von Cyankalium auf Alantolacton.

1. Hydroalantolactonitril.
2. Hydroalantsäurenitril und dessen Verbindungen.
3. Aminbase, erhalten durch Reduktion des Nitrils und deren Verbindungen.
4. Hydroalantolactoncarbonsäure und deren Verbindungen.
5. Hydroalantdicarbonsäure und deren Verbindungen.

III.

Einwirkung von Cyankalium auf Cumarin.

1. o-Oxyphenylbernsteinsäure und deren Verbindungen.
2. o-Oxyphenylbernsteinsäureanhydrid.
3. Acetyl-o-Oxyphenylbernsteinsäureanhydrid.

I.

1. Alantolacton.

$$C_{14}H_{20}\begin{cases} O \\ | \\ CO \end{cases}$$

Das Alantolacton wurde von mir zuerst durch Destillation der Wurzel von Inula Helenium mit Wasserdampf gewonnen. Die erhaltenen Krystalle sind, wenn nicht Dampf von höherer Spannung angewandt wird, frei von dem bei 110° schmelzenden Körper.

Sie sind allerdings noch mit der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Substanz, dem Alantol, verunreinigt, jedoch durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Petroläther leicht zu reinigen. Da aber bei der Destillation mit nicht gespanntem Dampf nur verhältnissmässig kleine Mengen erhalten werden, so verfährt man zur Darstellung grösserer Mengen Alantolactons am besten auf folgende Weise:

Möglichst frische, zerkleinerte Alantwurzel wird mit heissem 60procentigem Alkohol ausgezogen und der Auszug bei möglichst niedriger Temperatur einige Tage beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in der Wärme mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei sich das Alantolacton unter Bildung von alantsaurem Kalium auflöst. Hierbei geht aber auch der in reiner Kalilauge unlösliche, bei 110° schmelzende Körper in Lösung und wird erst durch Verdünnen derselben mit viel Wasser oder Ausschütteln mit Aether abgeschieden. Neuerdings

bringt die Firma Schimmel & Co. in Leipzig[1]) ein Produkt der Alantwurzel in den Handel, welches fast reines Alantolacton ist und nur noch ca. 5% des höher schmelzenden Körpers enthält. Aus demselben gewinnt man durch Erwärmen mit Kalilauge und Ausäthern der Lösung beide Körper leicht in reinem Zustande. Die alkalische Flüssigkeit wird, nachdem dieselbe vom Aether befreit worden ist, mit überschüssiger Salzsäure versetzt einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die ausgeschiedene Alantsäure vollständig in das Lacton übergeht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe nun in bei 76° schmelzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, von schwachem aromatischen Geruch und etwas brennendem Geschmack.

Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet das Alantolacton bei 275° unter Zersetzung, bei einem Druck dagegen von nur 10 mm. geht es, wie zuerst Posth[2]) zeigte, bei 192° fast unzersetzt über. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirt es unzersetzt schon bei niedrigerer Temperatur. In Wasser, auch in heissem, ist das Lacton sehr wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,4511 gr Substanz gaben 1,28 CO_2 0,3548 H_2O.
II. 0,375 gr Substanz gaben 1,0634 CO_2 0,3004 H_2O.
III. 0,323 gr Substanz gaben 0,9178 CO_2 0,2564 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{15}H_{20}O_2$		I.	II.	III.
C 77,59%		77,39	77,33	77,49
H 8,62%		8,74	8,90	8,82
O 13,79%		—	—	—
100,00				

[1]) Unter dem Namen „Helenin".
[2]) Posth. Inaug.-Dissert. Bonn 1892.

2. Alantsäure.

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$$

Die Alantsäure erhält man durch Auflösen des Alantolactons in verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit genau berechneter Menge verdünnter Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur.

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases} + KHO = C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\COOK\end{cases}$$

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} + HCl = C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + KCl.$$

Die Alantsäure ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Sind jedoch nur ganz geringe Mengen Salzsäure, oder einer anderen Mineralsäure zugegen, so wird die Alantsäure mehr oder weniger zersetzt und man erhält eine mit Lacton verunreinigte Säure. Posth[1]) zeigte, dass beim Versetzen einer klaren heissen Lösung der Alantsäure in Wasser mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Säurelösung sofort alle Säure zersetzt wird und als Lacton ausfällt. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich. Sie schmilzt bei ca. 90° unter Zersetzung, spaltet Wasser ab und verwandelt sich in das Lacton.

Von den Salzen der Alantsäure sind diejenigen mit Kalium, Natrium, Ammonium sehr leicht löslich in Wasser, das Baryum-, Calcium- und Silbersalz schwerer löslich.

[1]) Posth, Inaug.-Dissert. Bonn 1892, S. 16.

Aus Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,2553 gr Substanz gaben 0,6701 CO_2 0,2063 H_2O.
II. 0,2731 gr Substanz gaben 0,716 CO_2 0,2232 H_2O.
III. 0,3451 gr Substanz gaben 0,9077 CO_2 0,282 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{15}H_{22}O_3$		I.	II.	III.
C	72,00	71,68	71,52	71,73
H	8,80	8,98	9,08	9,08
O	19,20	—	—	—
	100,00			

a) Alantsaures Kalium $C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CO_2K\end{cases}$

Löst man Alantsäure in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge, so erhält man das Salz beim Verdunsten des Alkohols in feinen Nadeln. Es ist sehr hygroskopisch, in Alkohol und Wasser leicht löslich und diente zur Darstellung der übrigen Salze

b) Alantsaures Silber $C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CO_2Ag\end{cases}$

Zersetzt man die wässerige Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte mit Silbernitratlösung, so erhält man einen voluminösen weissen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses amorphes Pulver hinterlässt. Aus heisser Lösung scheidet sich das Silbersalz in feinen glänzenden Schüppchen ab. Das alantsaure Silber ist in Wasser ziemlich löslich, bei längerem Erhitzen der Lösung aber zersetzt es sich. Dagegen ist das trockne Salz beim Aufbewahren unter Abschluss von Licht und Luft beständig.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3031 gr amorphes über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,5577 CO_2 0,1636 H_2O.

II. 0,452 gr amorphes über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,1375 Ag.

III. 0,332 gr amorphes bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,1006 Ag.

IV. 0,4333 gr krystallisirtes Salz gaben 0,132 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{15}H_{21}O_3Ag$		I.	II.	III.	IV.
C	50,45	50,18	—	—	—
H	5,88	5,99	—	—	—
Ag	30,25	—	30,42	30,40	30,3
O	13,42	—	—	—	—
	100,00				

c) Alantsaures Baryum

$$\left(C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\CO_2\end{matrix}\right)_2 Ba + 5\ H_2O$$

wird ähnlich, wie das Silbersalz aus kalter Lösung des Kaliumsalzes als amorphes weisses Pulver, aus verdünnter heisser Lösung in kleinen sternförmig gruppirten Nädelchen erhalten. Die Krystalle enthalten 5 Mol. Krystallwasser, welches beim Erwärmen über 100° entweicht. Posth fand, dass die Lösung bei längerem Kochen unter Einleiten von Kohlensäure langsam zersetzt wird.

0,5002 gr krystallisirtes Salz verloren beim Erwärmen auf 120—130° 0,0625 gr. Wasser und gaben 0,157 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba \cdot 5\ H_2O$		
H_2O	12,4 %	12,5 %
Ba	18,87 %	18,45 %

3. Alantsäureamid.

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}$$

Löst man Alantolacton in Alkohol und versetzt die Lösung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich, je nach der Concentration der Lösung in einigen Stunden oder Tagen kleine federförmig gruppirte Krystallchen von Alantsäureamid ab.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Aether und kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem Alkohol leichter löslich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt es unter Zersetzung und Abspaltung von Ammoniak bei ca. 210°, bei langsamem Erhitzen schon unter 200°. Mit Aetzkalilösung erwärmt, entsteht unter Freiwerden von Ammoniak alantsaures Kalium. Mit Säuren bildet das Amid in Alkohol leicht lösliche Verbindungen, von denen jedoch nur das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt erhalten werden konnte.

Die Analyse des Alantsäureamid ergab folgende Zahlen:

I. 0,315 gr Substanz gaben 0,8339 CO_2 0,27 H_2O.

II. 0,211 gr Substanz gaben 0,557 CO_2 0,1795 H_2O.

III. 0,255 gr Substanz gaben 0,0136 N (als Ammoniak resp. Platinsalmiak bestimmt).

Berechnet für: $C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CO\cdot NH_2\end{cases}$		Gefunden: I.	II.	III.
C	72,29	72,19	71,99	—
H	9,24	9,52	9,44	—
N	5,62	—	—	5,33
O	12,85			
	100,00			

a) Chlorwasserstoffsaures Alantsäureamid

$$\left(C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\CONH_2\end{matrix}\right)_2 HCl.$$

Alantsäureamid wurde in Alkohol suspendirt und der Flüssigkeit Salzsäure zugetröpfelt, bis das Amid vollständig in Lösung gegangen. Nach einigen Tagen bedeckten sich die Wände des Gefässes mit einer warzenförmigen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Masse. Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterlässt dieselbe ein weisses mikrokrystallinisches Pulver, welches ähnlich, wie andere Säure-Amide [1]) nur 1 Mol. HCl auf 2 Mol. Amid enthält. Das chlorwasserstoffsaure Alantsäureamid ist in warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem wenig löslich, scheidet sich aber immer erst nach längerem Stehen daraus ab. Es schmilzt bei ca. 150° unter Zersetzung.

0,501 gr Substanz gaben 0,134 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{46}N_2O_4HCl$	
$Cl = 6{,}62\,\%$	$6{,}52\,\%$

b) Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsauren Alantsäureamids.

Das chlorwasserstoffsaure Alantsäureamid giebt mit Platinchlorid einen in Wasser und kaltem Alkohol unlöslichen, in siedendem Alkohol schwer löslichen, röthlichgelben Niederschlag. Derselbe wird beim Auswaschen anscheinend etwas zersetzt, jedoch ist die Verbindung unzweifelhaft ähnlich dem Platindoppelsalz des Alanin [2]) zusammengesetzt, wonach 1 Mol. Platinchlorid auf 2 Mol. des chlorwasserstoffsauren Salzes kommen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 35, Ann. Chem. Pharm. **103**, 321.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 35,

I. 0,4551 gr Substanz gaben 0,0614 Pt.
II. 0,355 gr Substanz gaben 0,0478 Pt.
III. 0,213 gr Substanz gaben 0,1238 AgCl.
IV. 0,2573 gr Substanz gaben 0,1478 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$(C_{30}H_{46}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	I.	II.	III.	IV.
Pt = 14,02 %	13,49	13,46	—	—
Cl = 15,12 %	—	—	14,3	14,20

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alantsäure.

In eine gut gekühlte Lösung von Alantsäure in absolutem Alkohol wurde trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es schied sich ein dickes braunes Oel ab, welches nach mehreren Wochen zum grössten Theile krystallinisch erstarrt war. Die mit Aether abgewaschenen Krystallblättchen zeigten einen Schmelzpunkt von ca. 140°, bei welcher Temperatur sie sich unter Abspaltung von Salzsäure zersetzten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich daraus grosse, bei 117° schmelzende Nadeln, welche sich bei der Untersuchung als chlorhaltig erwiesen und auf die Formel $C_{15}H_{21}O_2Cl$ gut stimmende Zahlen ergaben.

I. 0,345 gr Substanz gaben 0,8473 CO_2 0,245 H_2O.
II. 0,225 gr Substanz gaben 0,5518 CO_2 0,1609 H_2O.
III. 0,211 gr Substanz gaben 0,1112 Ag · Cl.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{15}H_{21}O_2Cl$		I.	II.	III.
C	67,04	66,98	66,88	—
H	7,82	7,89	7,94	—
Cl	13,22	—	—	13,03
O	11,92			
	100,00			

Nach den Resultaten der Analyse glaubte ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass durch

Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor unter Abspaltung von Wasser eine Verbindung entstanden sei, die zur Alantsäure in demselben Verhältnisse stehe, wie die Monochloressigsäure zur Glycolsäure. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme durch die Eigenschaft des Körpers, mit Aetzkali ein Salz zu bilden, welches mit Silbernitrat ein, allerdings leicht zersetzbares Silbersalz lieferte; ferner dadurch, dass durch Einwirkung von überschüssigem Aetzkali eine Säure erhalten wurde, welche von mir zuerst — nach dem Resultate einer Silberbestimmung des erhaltenen Silbersalzes — als eine Dialantsäure angesprochen, sich bei der späteren Untersuchung als Alantsäure erwies.

Posth[1]), welcher die Einwirkung der Salzsäure auf Alantsäure wiederholte, hat nun gezeigt, dass der Körper ein Salzsäure-Additionsprodukt des Alantolactons —, in welches die Alantsäure vorher übergeht — ist. Er erhielt ganz denselben Körper auch aus Alantolacton in absolutem Alkohol und fand ferner, dass sich dabei zuerst ein Dihydrochlor-Alantolacton bildet, welches durch Einwirkung von Alkohol bei Siedhitze Salzsäure abspaltet und in das Monohydrochlor-Alantolacton übergeht. Letzteres hat dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie die von mir analysirte Verbindung. Nach den Untersuchungen Posth's ist kein Zweifel möglich, dass das Alantolacton zwei doppelte Kohlenstoffbindungen besitzt, von denen die eine leicht durch H_2HCl, HBr ersetzt wird, die andere nur schwierig und nicht durch H_2, sondern nur durch HCl, HBr. Die letzteren werden leicht zersetzt und in die beständigeren Mono-Additionsprodukte übergeführt.

[1]) Inaug.-Dissert. Bonn. S. 30.

Das Hydraalantolacton ist sehr beständig und lässt sich bei vermindertem Druck unzersetzt destilliren, während die Monohalogen-Additionsproducte beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie durch Einwirkung von ätzenden Alkalien zersetzt werden, den Halogenwasserstoff abspalten und in Alantolacton resp. Alantsäure übergeführt werden.

Im Verlauf meiner neueren Untersuchungen, deren Resultate ich in Folgendem mittheile, gelang es mir nun, durch Einwirkung von Cyankalium auf Alantolacton Blausäure an eine der doppelten Bindungen anzulagern und so das Nitril einer Lactonsäure zu erhalten. Dasselbe giebt bei der Reduktion eine Aminbase, mit 1 Mol. NaHO unter Aufspaltung der Lactonbindung eine Nitrilsäure und durch Verseifung die entsprechende Oxidicarbonsäure. Letztere giebt durch Abspaltung von H_2O eine Lactonsäure.

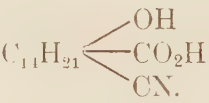
Da anzunehmen war, dass auch andere ungesättigte Lactone unter denselben Bedingungen Blausäure anlagerten, so wurde die Reaktion auch auf Cumarin angewandt. Aus demselben konnte zwar das reine Nitril nicht erhalten werden, wohl aber die durch Verseifung desselben gebildete Oxydicarbonsäure — Oxyphenylbernsteinsäure — welche durch Abspaltung von H_2O das entsprechende Anhydrid lieferte.

II.

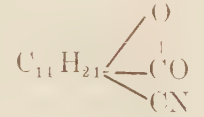
Einwirkung von Cyankalium auf Alantolacton.

Kocht man eine Lösung von Alantolacton mit fein gepulvertem Cyankalium in molekularem Verhältniss einige Tage am Rückflusskühler, so löst sich das Cyankalium unter Braunfärbung der Flüssigkeit auf und zwar ohne nennenswerthe Entwickelung von Cyanwasserstoff. Man erhält nach Verdunsten des Alkohols, eine braune, seifenartige Masse, welche in Wasser vollständig löslich ist. Versetzt man die Lösung mit verdünnter Salzsäure, so tritt kein Geruch nach Blausäure auf; die Flüssigkeit trübt sich und man erhält einen weissen Niederschlag, welcher stickstoffhaltig ist. Derselbe löst sich nicht in Natriumcarbonatlösung, wohl aber beim Erwärmen mit Aetzkalilösung und zwar unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak. Aus dieser Lösung erhält man durch Salzsäure einen Niederschlag, welcher nach Erwärmen mit verdünnter Salzsäure — zur Ueberführung vorhandener Alantsäure in Lacton — von Natriumcarbonatlösuug zum grössten Theil gelöst wird und eine neue, beständige, von der Alantsäure verschiedene Säure ergiebt. Wie die weitere Untersuchung zeigte, hat das Alantolacton Blausäure angelagert und ist durch Verseifung dieses Additionsproduktes eine neue, um einen Kohlenstoff

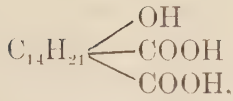
reichere Säure gebildet worden. Dieselbe Reaktion erfolgt auch, wenn an Stelle von absolutem Alkohol verdünnter Weingeist angewandt wird und zwar viel glatter, so dass bei Anwendung des Letzteren auch das stickstoffhaltige Zwischenprodukt in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Zu dem Zwecke wurde die weingeistige Lösung des Alantolacton mit einer wässerigen Lösung des Cyankaliums versetzt, am Rückflusskühler zwölf Stunden erhitzt. Auf später näher zu beschreibende Weise gereinigt, wurde daraus das Blausäureadditionsprodukt in krystallinischem Zustande erhalten. Die Analyse desselben gab für die Formel $C_{15}H_{20}O_2 \cdot HCN$ gut stimmende Zahlen. Der Körper giebt mit 1 Mol. Aetznatron das Salz einer Säure von der Formel



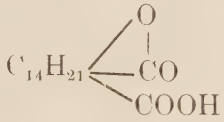
Diese Säure konnte zwar in reinem Zustande nicht erhalten werden, da selbige noch viel leichter, wie die Alantsäure in das Lacton zurückgeht, jedoch konnte durch Untersuchung des Baryum- und Silbersalzes die Constitution festgestellt werden. Dem Lacton, welches ich mit dem Namen „Hydroalantolacto-Nitril" bezeichnete, kommt also die Formel



zu. Durch Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung wird es zu einer Aminbase reduzirt; durch Verseifung erhält man das Salz einer zweibasischen Säure, der Hydroalantdicarbonsäure

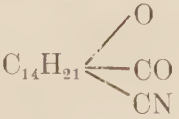


welche beim Freiwerden unter Abspaltung von H_2O in die Hydroalantolactoncarbonsäure



übergeht.

1. Hydroalantolactonitril.



50 gr Alantolacton werden in 1000 CC Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 15 gr Cyankalium in 100 CC. Wasser gegeben und die Flüssigkeit 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. — Es ist vortheilhaft, die Reaktion in möglichst verdünnter Lösung zu vollziehen, da, je concentrirter die letztere, um so mehr Nebenprodukte sich bilden. — Nach 10—12 stündiger Einwirkung ist die Umsetzung vollendet, was man daran erkennt, dass eine herausgenommene Probe sich mit Wasser nicht mehr trübt, dann wird der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende bräunliche Masse in viel Wasser gelöst, stark abgekühlt und mit eben genügender Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich eine voluminöse weisse Masse aus, welche abgesaugt und noch feucht mit Natriumcarbonatlösung behandelt wird. Dabei lösen sich in kleiner Menge gebildete Alantsäure, so wie durch teilweise Verseifung des Nitrils entstandene Hydroalantolactoncarbonsäure auf, während das Nitril durch Waschen

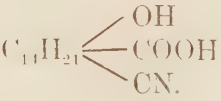
mit Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Hat man in concentrirterer Lösung operirt, so scheidet sich das rohe Nitril bei Zusatz von Salzsäure nicht krystallinisch aus. Man ist dann genöthigt, die Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln und nach Verdunsten des Aethers mit Natriumcarbonat etc. zu reinigen. Das reine Nitril krystallisirt in feinen, silberglänzenden Schuppen, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwerer in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 132°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,451 gr Substanz gaben 21,4 CC Stickstoff bei 10° und 758 mm Druck = 0,02556 gr.
II. 0,2885 gr Substanz gaben 0,777 CO_2 0,218 H_2O.
III. 0,215 gr Substanz gaben 0,583 CO_2 0,1586 H_2O.

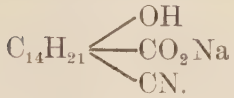
Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_{21}O_2N$		I.	II.	III.
C	74,13	—	73,45	73,95
H	8,11	—	8,39	8,19
N	5,40	5,66	—	—
O	12,36			
	100,00			

2. Hydroalantsäurenitril.

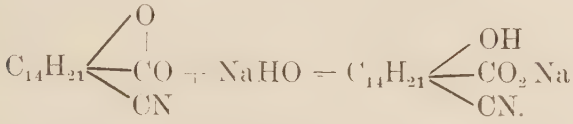


Die durch Zersetzen des Natriumsalzes abgeschiedene Säure zersetzt sich sehr rasch und geht unter Abspaltung von Wasser in Hydroalantolactonitril über. Sie steht zu letzterem in demselben Verhältniss, wie die Alantsäure zum Alantolacton. Ihre Salze sind ziemlich beständig.

a) Natriumsalz

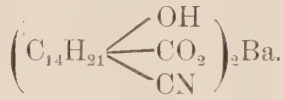


Die concentrirte alkoholische Lösung des Hydroalantolactonitrils scheidet auf Zusatz der berechneten Menge in 95 %igen Alkohol gelösten Natrium das Salz in dicken Nadeln ab.



Es ist in Alkohol unlöslich, sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesst an feuchter Luft. Das Natriumsalz diente zur Darstellung der Baryum- und Silberverbindung.

b) Baryumsalz

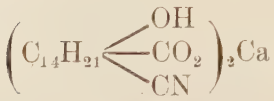


Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes in Wasser mit Chlorbaryumlösung, so erhält man das Baryumsalz als weissen amorphen Niederschlag. Derselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und in verdünntem Alkohol. Aus letzterem scheidet sich das Salz bei langsamem Verdunsten in feinen Nädelchen ab.

0,4237 gr Substanz gaben 0,123 $BaCO_3$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{22}O_3N)_2Ba$	
Ba = 19,86 %	20,17 %

c) Calciumsalz

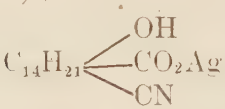


wird dargestellt, wie das Baryumsalz, verhält sich diesem ähnlich und krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen.

0,3205 gr Substanz gaben 0,075 $CaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{22}O_3N)_2Ca$	
$Ca = 6{,}73\ \%$	$6{,}88\ \%$

d) Silbersalz



dargestellt wie das Baryumsalz durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, ist ebenfalls amorph und in trocknem Zustande ziemlich beständig. In Wasser ist dasselbe unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,3515 gr Substanz gaben 0,6432 CO_2 0,1819 H_2O.

II. 0,652 gr Substanz gaben 20,1 CC Stickstoff bei 10° und 760 mm Druck = 0,0239 N.

III. 0,499 gr Substanz gaben 0,1403 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{16}H_{22}O_3NAg$		I.	II.	III.
C	50,05	49,90	—	—
H	5,73	5,75	—	—
N	3,65	—	3,69	—
Ag	28,05	—	—	28,12
O	12,52			
	100,00			

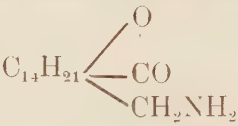
3. Aminbase aus Hydroalantolactonitril.

$C_{15}H_{21}O_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

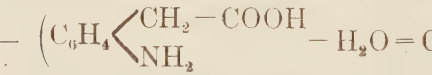
10 gr Nitril wurden in 200 CC absolutem Alkohol gelöst, im Wasserbade zum Sieden erhitzt und nach und nach 20 gr Natrium eingetragen. Nachdem alles Natrium gelöst, wurde die schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit mit 200 CC Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Ammoniak vollständig entfernt war. Durch Zusatz von Salzsäure entstand ein voluminöser weisser Niederschlag. Derselbe wurde zur Lösung der in ziemlicher Menge entstandenen Hydroalantolactoncarbonsäure mit Natriumcarbonatlösung behandelt, gewaschen und getrocknet. Dabei blieb ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Niederschlages als weisses amorphes Pulver zurück. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden kleine, federförmig gruppirte Nädelchen erhalten, welche bei 171° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aether, Petroläther etc. sind dieselben sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Verdünnte Aetzkalilösung wirkt nicht darauf ein, dagegen bildet sich beim Erwärmen mit konzentrirter alkoholischer Kalilauge eine in Wasser leicht lösliche Kaliumverbindung, welche auf Zusatz von Salzsäure wiederum die frühere Verbindung abscheidet. Der Körper zeigt die Eigenschaften einer Base. Er löst sich, wenn auch schwer, in salzsäurehaltigem Wasser, leicht in ganz verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol. Diese Lösung giebt mit Platinchlorid einen in Wasser und Aether unlöslichen Niederschlag. Die Verbrennung des Körpers ergab auf die Formel $C_{15}H_{21}O_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ gut stimmende Zahlen, während das Platindoppelsalz nach der Formel $(C_{16}H_{25}O_2N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$ zu-

sammengesetzt erscheint. Es ist also unzweifelhaft durch Einwirkung des Natrium unter Aufnahme von 4 H eine amidartige Verbindung entstanden und zwar zuerst das Natriumsalz einer Säure von der Formel

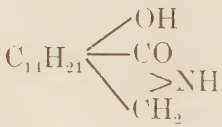
Diese spaltet beim Freiwerden H_2O ab. Wahrscheinlich erfolgt die Wasserabspaltung ähnlich, wie bei der Nitrilsäure unter Bildung einer Lactonaminbase



da aber andererseits, wie ich später zeigen werde, die Annahme berechtigt ist, dass in obiger Säure die NH_2 Gruppe zum Karboxyl in γ-Stellung, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass — analog der Bildung des Oxindol aus o-Phenylamidoessigsäure



ein Wasserstoff der NH_2 Gruppe mit dem OH der Karboxylgruppe abgespalten und ein Lactam nach der Formel



gebildet worden.

Die Verbrennung des Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,3035 gr Substanz gaben 0,81 CO_2 0,261 H_2O.

II. 0,324 gr Substanz gaben 0,8657 CO_2 0,28 H_2O.

III. 0,6551 gr Substanz gaben 30,7 CC Stickstoff bei 12° und 765 mm.

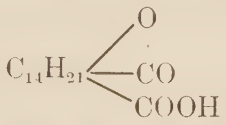
Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{16}H_{25}O_2N$		I.	II.	III.
C	73,00	72,78	72,87	—
H	9,51	9,55	9,60	—
N	5,32	—	—	5,59
O	12,17			
	100,00			

Aus der unter Zusatz von Salzsäure erhaltenen wässerigen Lösung der Base fällt Platinchlorid ein hellgelbes, in Wasser und Aether unlösliches Doppelsalz.

I. 0,367 gr Substanz gaben 0,075 Pt und 0,337 AgCl.
II. 0,3653 gr Substanz gaben 0,0762 Pt und 0,33 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{16}H_{25}O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	I.	II.
Pt 20,79 %	20,44 %	20,86 %
Cl 22,70 %	22,71 %	22,34 %

4. Hydroalantolactoncarbonsäure.



10 gr Hydroalantolactonitril werden in 100 CC 50 % Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 gr Aetzkali so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Entwickelung von Ammoniak mehr zu bemerken ist. Das gebildete oxydicarbonsaure Kalium wird in der Wärme mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei die ausgeschiedene Oxydicarbonsäure sofort in Lactonsäure übergeht und nach dem Absaugen und Auswaschen durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden kann. Auch durch direktes Verseifen des Rohproduktes, welches durch

Erhitzen des Alantolactons mit Cyankalium gewonnen wird, kann die Hydroalantolacton-Carbonsäure dargestellt werden. Man erhält sie dann mit Alantsäure verunreinigt, wovon sie jedoch leicht durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Lösen in kalter Natriumcarbonatlösung zu trennen ist.

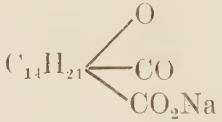
Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in farblosen prismatischen Nadeln, welche bei 137° schmelzen, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich sind. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt dieselbe sich nicht unzersetzt destilliren, wohl bei vermindertem Druck — unter 14 mm bei ca. 250°. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, die Verbindungen mit Baryum, Calcium, Silber in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und können daraus umkrystallisirt werden.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,341 gr Substanz gaben 0,8662 CO_2 0,2425 H_2O.
II. 0,3115 gr Substanz gaben 0,79 CO_2, 0,2229 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{22}O_4$		I.	II.
C	69,06	69,27	69,16
H	7,91	7,90	7,95
O	23,03	—	—
	100,00		

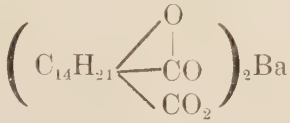
a) Hydroalantolactoncarbonsaures Natrium.



Versetzt man eine Lösung von 13,9 gr Hydroalantolactoncarbonsäure in möglichst wenig absolutem Alkohol mit einer Lösung von 1,15 gr Natrium in

95 % Alkohol, so scheidet sich das Natriumsalz in kleinen hygroskopischen Nadeln ab, welche in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, sich dagegen in etwas verdünntem Alkohol, sowie in Wasser sehr leicht lösen. Das Salz diente zur Darstellung der Baryum-, Calcium- und Silberverbindung.

b) Hydroalantolactoncarbonsaures Baryum.



Das Baryumsalz wird erhalten durch Zersetzen der Natriumverbindung mittelst Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Niederschlages aus kochendem Wasser. Es krystallisirt daraus in kleinen Plättchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und frei von Krystallwasser sind. Beim Kochen mit Wasser unter Einleiten von Kohlensäure ist dasselbe im Gegensatz zum alantsauren Baryum sehr beständig.

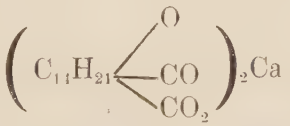
Die Analyse ergab:

I. 0,4003 gr Substanz gaben 0,1325 $BaSO_4$.

II. 0,517 gr Substanz gaben 0,171 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{14}H_{21}O_4)_2Ba$	I.	II.
Ba 19,82 %	19,45 %	19,50 %

c) Hydroalantolactoncarbonsaures Calcium.

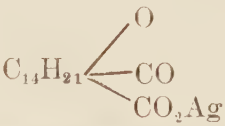


Das Calciumsalz wird dargestellt, wie die Baryumverbindung, verhält sich auch derselben ähnlich, nur fällt es aus heissem Wasser nicht in Krystallen, sondern als amorphes weisses Pulver aus.

0,412 gr Substanz gaben 0,0947 $CaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{21}O_4)_2Ca$	
Ca = 6,73 %	6,76 %

d) Hydroalantolactoncarbonsaures Silber.



Auf dieselbe Weise, wie die vorigen Salze erhält man das hydroalantolactoncarbonsaure Silber als amorphen, weissen, beim Trocknen und Aufbewahren beständigen Niederschlag. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in feinen Krystallschüppchen ab, die schwach gefärbt sind. Auch in Aether ist das Salz ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

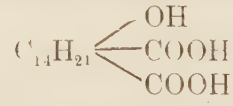
I. 0,401 gr Substanz gaben 0,728 CO_2 0,196 H_2O

II. 0,4958 gr Substanz gaben 0,1408 Ag.

III. 0,349 gr krystallisirtes Salz gaben 0,1001 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{16}H_{21}O_4Ag$		I.	II.	III.
C	49,93	49,5	—	—
H	5,46	5,43	—	—
Ag	27,95	—	28,39	28,68
O	16,66			
	100,00			

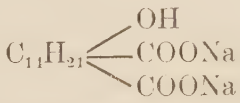
5. Hydroalantdicarbonsäure.



Erwärmt man eine Lösung der Hydroalantolactoncarbonsäure mit Aetzkali im Ueberschuss, so

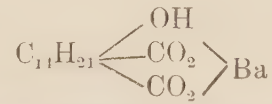
bildet sich unter Aufspaltung der Lacton-Bindung das Kaliumsalz der zweibasichen Hydroalantdicarbonsäure. Wird die verdünnte Lösung derselben in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzt, so bleibt sie zuerst klar, trübt sich aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Hydroalantolactoncarbonsäure. Die Hydroalantdicarbonsäure geht eben noch viel leichter in das entsprechende Lacton über, wie die Alantsäure und konnte selbst bei vorsichtigstem Arbeiten — sofortiges Ausschütteln mit Aether unter Eiskühlung — nicht rein erhalten werden. Ihre Alkalisalze gleichen denen der Hydroalantolacton-Karbonsäure. Sie sind, wie diese in Wasser sehr leicht löslich, dagegen sind die Baryum-, Kalcium-Silbersalze in kaltem, wie in heissem Wasser sehr schwer löslich.

a) Hydroalantdicarbonsaures Natrium.



Werden 13,9 gr Hydroalantolactoncarbonsäure in wenig Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 2,3 gr Natrium in 95 %igem Alkohol versetzt, so scheidet sich das hydroalantdicarbonsaure Natrium in kleinen Nadeln ab, welche in Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich und äusserst hygroskopisch sind.

b) Hydroalantdicarbonsaures Baryum.



Eine wässerige Lösung von hydroalantolactoncarbonsaurem Baryum bleibt auf Zusatz von Baryumoxydhydrat klar, trübt sich aber sofort beim Erwärmen und scheidet hydroalantdicarbonsaures Baryum ab. Zur Reindarstellung des Salzes zersetzt

man die Lösung des Natriumsalzes mittelst Chlorbaryumlösung oder man erwärmt Hydroalantolactoncarbonsäure mit einem Ueberschuss von Aetzkalilösung, neutralisirt genau mit verdünnter Salzsäure und versetzt mit Chlorbaryumlösung.

Die klare Flüssigkeit trübt sich beim Erwärmen und scheidet ein mikrokrystallinisches Pulver ab, welches in kaltem und kochendem Wasser sehr schwer löslich ist.

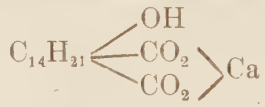
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,425 gr Substanz gaben 0,2302 $BaSO_4$.

II. 0,239 gr Substanz gaben 0,1298 $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{22}O_5Ba$	I.	II.
Ba 31,78 %	31,85 %	31,93 %

c) Hydroalantdicarbonsaures Calcium.

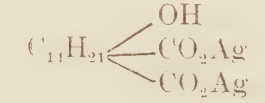


Dargestellt wie das Baryumsalz wurde es als weisses amorphes Pulver erhalten, welches sich ganz analog dem hydroalantdicarbonsauren Baryum verhält.

0,501 gr Substanz gaben 0,205 $CaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{22}O_5Ca$	
Ca 11,97 %	12,03 %

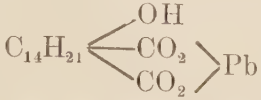
d) Hydroalantdicarbonsaures Silber.



Erwärmt man eine Lösung der Hydroalantolactoncarbonsäure mit reinem Aetzkali, neutralisirt genau mit Salpetersäure, so erhält man auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen, käsigen, in Wasser

unlöslichen Niederschlag, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit rein weiss bleibt, dagegen beim Trocknen über Schwefelsäure sich zersetzt.

e) Hydroalantdicarbonsaures Blei.



Durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mittelst Bleiacetat erhalten, ist ein weisses amorphes Pulver, unlöslich in kaltem und heissem Wasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,3335 gr Substanz gaben 0,4708 CO_2 0,1328 H_2O.
II. 0,4008 gr Substanz gaben 0,2424 $PbSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{22}O_5Pb$		I.	II.
C	38,36	38,50	—
H	4,39	4.42	—
Pb	41,26	—	41,28
O	15,99		
	100,00		

Das Alantolacton, welches nach den Untersuchungen von Posth befähigt ist, zwei Mol. HCl, aber nur 1 Mol. H aufzunehmen, verbindet sich, wie aus vorstehender Untersuchung hervorgeht, auch mit einem Mol. HCN. Es fragte sich nun, ob nicht auch andere ungesättigte Lactone befähigt seien, in ähnlicher Weise Blausäure zu addiren. Das Verhalten des Cumarin — Lacton der o-Oxyphenylacrylsäure — hat diese Annahme durchaus bestätigt.

III.

Einwirkung von Cyankalium auf Cumarin.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Cumarin mit wässeriger Cyankaliumlösung, so beobachtet man, ähnlich wie beim Alantolacton, sofortige Einwirkung. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und beim Erhitzen am Rückflusskühler immer dunkler, wobei eine starke Ammoniakentwicklung auftritt. Nach dem Abdestilliren des Alkohol bleibt eine braune dickliche Masse zurück, welche von Wasser unter Abscheidung einer geringen Menge brauner Flocken gelöst wird. Salzsäure bewirkt in der Lösung keine Trübung, schüttelt man dagegen die angesäuerte Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man nach Verdunsten desselben eine gelbe Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether resp. Wasser farblose Krystalle hinterlässt. Dieselben sind frei von Stickstoff, im Wasser, Aether, Alkohol etc. leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Natriumcarbonat in der Kälte. Die Krystalle selbst schmelzen bei ca. 150°, wobei sie Wasser abspalten.

Die weitere Untersuchung ergab nun unzweifelhaft, dass durch Einwirkung des Cyankalium eine zweibasische Oxysäure und zwar o-Oxyphenylbernsteinsäure entstanden. Die Bildung derselben ist so

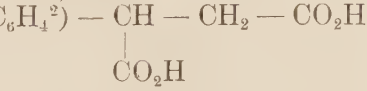
zu erklären, dass, ähnlich wie bei Alantolacton, sich Blausäure an die doppelte Bindung des Cumarin angelagert hat und zwar, wie später gezeigt wird, die CN-Gruppe an das zur Karboxylgruppe in 3-Stellung befindliche C-Atom. Das entstandene Nitril dagegen ist sehr unbeständig und wird sofort verseift. In der That gelingt es, das stickstoffhaltige Zwischenprodukt darzustellen, wenn man die Reaktion durch mehrmonatliches Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen lässt. Man erhält dann beim Zersetzen der Lösung mit Salzsäure ein in Wasser schwer lösliches gelbes Harz. Dasselbe geht beim Erhitzen mit Aetzkalilösung unter Entwicklung von Ammoniak in dieselbe Säure über, welche beim Kochen der Cumarinlösung mit Cyankalium direkt erhalten wird.

Beim Titriren mit Aetznatronlösung verbrauchte:

1. 0,2 gr = 19,05 CC $^1/_{10}$ N · NaHO; die Formel $C_8H_7 \cdot OH \cdot (CO_2H)_2$ verlangt 19.04 CC $^1/_{10}$ n · NaHO

2. 0,2 gr des Anhydrids, welches durch Erhitzen der Säure auf 150° und Umkrystallisiren aus Aether gewonnen wurde, verbrauchte beim Erwärmen mit 25 CC $^1/_{10}$ N · NaHO und Rücktitriren mit $^1/_{10}$ N · HCl = 20,7 CC · $^1/_{10}$ N · NaHO, während die Formel $[C_8H_7OH \cdot (CO_2H)_2 - H_2O]$ 20,83 CC verlangt.

1. o-Oxyphenylbernsteinsäure.



50 gr Cumarin wurden in 1500 CC Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 30 gr Cyankalium in 150 CC Wasser versetzt und 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des

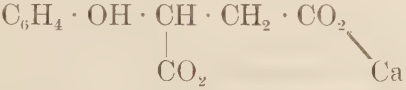
Alkohol wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und nach Zusatz von 5 gr Aetzkali — zur Verseifung etwa vorhandenen Nitrils — noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Salzsäure und Abfiltriren von der geringen Menge ausgeschiedener brauner Flocken wurde die Flüssigkeit mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und die rückständige Krystallmasse aus Wasser und Aether mehrmals umkrystallisirt.[1]) Die so erhaltene Säure schmilzt — rasch erhitzt — bei ca. 150° unter Wasserabspaltung und Bildung des Anhydrids, diese Umwandlung findet auch statt bei längerem Erhitzen auf etwa 135°. Unter 130° findet dagegen keine Abspaltung von Wasser statt, auch nicht beim Erhitzen der Lösung mit Salzsäure. In Aether, Alkohol, Wasser etc. ist die Säure leicht löslich. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und nicht krystallinisch zu erhalten. Auf Zusatz von Alkohol fällt es als weisses, amorphes Pulver, welches nicht hygroskopisch ist. Calciumcarbonat und Baryumcarbonat werden in der Kälte durch Oxyphenylbernsteinsäure zersetzt. Die durch Durchleiten von Luft von Kohlensäure befreite und filtrirte Lösung scheidet beim Erwärmen das Calcium- resp. Baryumsalz in krystallinischem Zustande aus. Das durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als unlöslicher weisser Niederschlag erhaltene Silbersalz zersetzt sich rasch, so dass es nicht rein erhalten werden konnte.

[1]) Da die Säure durch Umkrystallisiren nur unter grossem Verluste rein zu erhalten ist, so empfiehlt es sich, die rohe Säure vorerst in die Baryum- oder Acetylverbindung zu verwandeln. Besonders aus Letzterer erhält man sie leicht in farblosen Krystallen.

I. 0,306 gr Substanz gaben 0,6415 CO_2 0,1318 H_2O.
II. 0,3535 gr Substanz gaben 0,742 CO_2 0,153 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{10}O_5$	I.	II.
C 57,14	57,17	57,24
H 4,76	4,78	4,81
O 38,10		
100,00		

a) o-Oxyphenylbernsteinsaures Calcium.

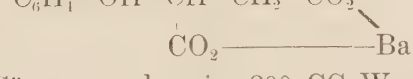


10 gr Säure wurden in 200 CC Wasser gelöst, mit 10 gr Calciumcarbonat 24 Stunden digerirt. Nachdem im Vacuum kurze Zeit Luft durchgesaugt war, um die Kohlensäure resp. den kohlensauren Kalk aus der Lösung zu entfernen, wurde filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fällt die grösste Menge des oxyphenylbernsteinsauren Calciums aus in feinen Nädelchen. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0,512 gr Substanz gab 0,2785 $CaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_8O_5Ca$	
Ca = 16,13 %	16,00 %

b) o-Oxyphenylbernsteinsaures Barium.

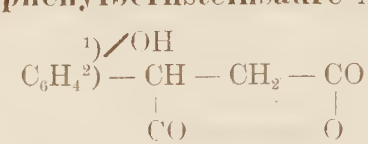


10 gr Säure wurden in 200 CC Wasser gelöst und mit Barytwasser genau neutralisirt. Die klare Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, scheidet das oxyphenylbernsteinsaure Baryum in feinen glänzenden Schüppchen aus. Dieselben sind in kaltem und heissem Wasser wenig löslich.

0,543 gr Substanz gaben 0,362 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_9O_5Ba$	
Ba = 39,71 %	39,2 %

2. o-Oxyphenylbernsteinsäure-Anhydrid.



Erhitzt man Oxyphenylbernsteinsäure im Vacuum unter Durchsaugen eines Luftstromes auf 150°, so verliert dieselbe ein Mol. Wasser und verwandelt sich in das Anhydrid. Aus Aether umkrystallisirt erhält man dasselbe in kleinen Nädelchen, welche bei 134° schmelzen und in Alkohol und Aether weniger leicht löslich sind, wie die Oxyphenylbernsteinsäure. Unter 14 mm Druck siedet das Anhydrid bei 220° unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasser übergossen löst es sich langsam auf unter Rückbildung der Säure. Diese Umwandlung erfolgt sofort beim Erwärmen mit Wasser, ebenso durch Einwirkung verdünnter Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien. Dass bei der Abspaltung von Wasser ein, dem Bernsteinsäureanhydrid analoges Säureanhydrid und nicht eine der Hydroalantolactoncarbonsäure analoge Lactonsäure entstanden, ergiebt sich daraus, dass der Körper bei Einwirkung von Acetylchlorid eine Acetylverbindung bildete.

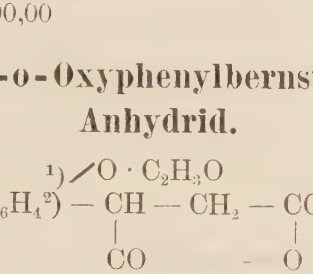
Die Verbrennung des Anhydrids ergab folgende Zahlen:

I. 0,2755 gr Substanz gaben 0,631 CO_2 0,104 H_2O

II. 0,3105 gr Substanz gaben 0,71 CO_2 0,1188 H_2O

Berechnet für: $C_{10}H_8O_4$		Gefunden: I.	II.
C	62,5	62,46	62,36
H	4,17	4,19	4,25
O	33,33		
	100,00		

3. Acetyl-o-Oxyphenylbernsteinsäure-Anhydrid.



Oxyphenylbernsteinsäure-Anhydrid wurde mit der mehrfachen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler erwärmt, bis alle Substanz gelöst und die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhörte. Nachdem das überschüssige Acethylchlorid, sowie die gebildete Essigsäure im Vacuum zum grössten Theile abdestillirt waren, blieb eine dickflüssige bräunliche Masse zurück, welche bei einigem Stehen in der Kälte farblose Krystalle ausschied. Dieselben wurden mit trocknem Aether gewaschen und aus Chloroform und Aether umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 90°, sind in Chloroform leicht, in Aether schwer löslich.

Beim Erwärmen mit überschüssiger $^1/_{10}$ N Aetznatronlösung und Rücktitriren mit $^1/_{10}$ N · HCl verbrauchten 0,088 gr der Substanz 11,5 CC $^1/_{10}$ N · NaHO, entsprechend drei Mol., während die Theorie für das Acetylderivat 11,3 CC verlangt.

Mit Aetznatronlösung erwärmt und nach Zusatz überschüssiger Schwefelsäure destillirt, gab der Körper ein saures Destillat. Dieses mit Natriumcarbonat neutralisirt und auf ein geringes Volumen

eingedampft gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in den für Silberacetat charakteristischen Krystallblättchen erhalten wurde.

Auch die Verbrennung des Körpers gab für ein Acetylderivat gutstimmende Zahlen, so dass kein Zweifel ist, dass bei der Abspaltung von Wasser aus der Oxyphenylbernsteinsäure ein Säureanhydrid und keine Lactonsäure entstanden.

Die Analyse des Acetylderivates ergab folgende Zahlen:

0.353 gr Substanz gaben 0.7941 CO_2 und 0,1372 H_2O.

Berechnet für: $C_{12}H_{10}O_5$		Gefunden:
C	61,53	61,35
H	4,27	4,31
O	34,20	
	100,00	

Die mitgetheilten Thatsachen lassen keinen Zweifel, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf Alantolacton und Cumarin[1]) Blausäure addirt wird und diese Addition an Stelle der doppelten Bindung stattfindet.

Wislicenus[2]) hat nun die Beobachtung gemacht, dass Lactone durch Erhitzen mit feingepulvertem Cyankalium, unter Aufnahme desselben das Kaliumsalz einer Nitrilsäure bilden, welche bei der Verseifung eine zweibasische Säure giebt.

[1]) Die Einwirkung von KCN auf Verbindungen, welche dem Cumarin analog konstituirt sind, sowie auf andere ungesättigte Lactone soll weiter verfolgt werden.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **233**, 101, Berl. Ber. **18**, 172.

$$R\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases} + KCN = R\begin{cases}CN\\COOK\end{cases}$$

$$R\begin{cases}CN\\COOK\end{cases} + KHO + H_2O = R\begin{cases}CO_2K\\CO_2K\end{cases} + NH_3.$$

Die Vermuthung lag nahe, dass bei der Einwirkung des Cyankalium auf Alantolacton eine ähnliche Umsetzung stattgefunden, obschon die Reaktion bei den von Wislicenus untersuchten Lactonen — Phtalid etc. — in alkoholischer Lösung nicht gelingen wollte.[1])

Gegen diese Auffassung sprach der Umstand, dass beim Zersetzen des Reaktionsproduktes — von KCN auf Alantolacton — mit Salzsäure keine Säure, sondern ein in Natriumcarbonatlösung unlöslicher Körper erhalten wurde, welcher beim Verseifen eine leicht in Lactonsäure übergehende Oxydicarbonsäure bildete.

Die weitere Untersuchung liess nun erkennen, dass die Reaktion wahrscheinlich nach folgender Gleichung verlaufe.

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases} + KCN + H_2O = C_{14}H_{21}\begin{cases}OH\\COOK\\CN\end{cases}$$

Dass also — ähnlich wie die Lactone kohlensaure Alkalien in wässeriger Lösung bei längerem Kochen zersetzen — in diesem Falle das Alantolacton auf Cyankalium eingewirkt und unter Aufnahme der Elemente des Wassers alantsaures Kalium bildete, während Blausäure frei wurde. Die letztere aber lagert sich unter Aufhebung der doppelten Bindung an die betreffenden Kohlenstoffatome an und bildet

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **233**, 102.

eine dem Monohydrochloradditionsprodukte analoge Verbindung.

Der Beweis, dass die Anlagerung an dieser Stelle stattgefunden, wurde durch folgende Versuche erbracht:

1. Hydroalantolacton — bei welchem die doppelte Bindung durch 2 Wasserstoffe ersetzt — ist selbst bei tagelangem Kochen ohne Einwirkung auf Cyankalium.

2. Hydroalantolactoncarbonsäure, sowie Hydroalantdicarbonsäure nehmen bei der Behandlung mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf, man erhält die unveränderte Säure zurück.

Aehnliche Anlagerung von Blausäure an doppelte Kohlenstoffbindung ist auch schon früher bei anderen ungesättigten Verbindungen beobachtet worden. So hat Claus[1]) beobachtet, dass gewisse ungesättigte Halogenverbindungen — Jodallyl, Chlormaleinsäure — bei Einwirkung von Cyankalium Blausäure addiren, falls zugleich eine Substitution des Halogen durch CN stattfindet.

Ferner haben in jüngster Zeit Bishop, Claisen und Sinclair[2]) ein Blausäureadditionsprodukt des Oxymethylenkamphers erhalten, dessen Entstehung sie so erklären: „Dass die Hälfte des Methylenkamphers sich mit dem Cyankalium zu einem Kaliumsalz und zu freier Blausäure umsetzt und letztere sich an die andere Hälfte des Methylenkamphers anlagert unter Bildung eines Cyanhydrins".

Während hier jedoch nur die Hälfte der ungesättigten Verbindung in ein Cyanwasserstoff-Additionsprodukt umgewandelt wird, wurde bei der Einwirkung von Cyankalium auf Alantolacton und

[1]) Ann. Chem. Pharm. **191,** 33.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **281,** 386.

Cumarin keine nennenswerthe Menge unveränderten Lactons konstatirt.

Als weiterer Beweis, dass die Reaktion zwischen Alantolacton und Cyankalium in obigem Sinne verläuft, dient auch die Bildung der Oxyphenylbernsteinsäure aus Cumarin durch Einwirkung von Cyankalium. Da die Constitution des Cumarin genau bekannt, konnte hierbei auch die Frage erörtert werden, an welcher Stelle die Anlagerung der Cyan- resp. Carboxylgruppe erfolgt, ob an dem der Carboxylgruppe näheren oder entfernteren Kohlenstoffatom.

Im ersteren Falle würde ein Derivat der Malonsäure — Oxybenzylmalonsäure — entstanden sein, in letzterem ein Derivat der Bernsteinsäure — Oxyphenylbernsteinsäure —.

Das Verhalten der Säure zeigt, dass kein Malonsäurederivat vorliegt, da dieselbe über 200° erhitzt keine Kohlensäure abspaltet, während bei allen substituirten Malonsäuren, wie auch bei dieser selbst, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Abspaltung von CO_2 erfolgt.

Dagegen geht die Säure beim Erhitzen auf 150° in ein Anhydrid über, aus welchem durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge leicht die Oxysäure zurückgebildet wird.

Demnach, sowie wegen ihrer Bildung aus Cumarin dem Lacton der o-Oxyphenylacrylsäure — würde die Säure mit vollem Rechte als o-Oxyphenylbernsteinsäure anzusprechen sein.

Andererseits dürfte nach dem Verhalten des Cumarin der Schluss gerechtfertigt sein, dass auch in der Alantsäure die doppelte Bindung in α-Stellung zur Carboxylgruppe sich befindet. Allerdings zeigen die durch Anlagerung von HCN erhaltenen Oxydicarbonsäuren ein etwas verschiedenes Verhalten:

während die Oxyphenylbernsteinsäure durch Abspaltung von H_2O ein Anhydrid bildet, geht die Hydroalantdicarbonsäure in eine Lactonsäure, die Hydroalantolactoncarbonsäure über. Es ist dieses wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die Oxyphenylbernsteinsäure die Hydroxylgruppe an ein C des Benzolkern gebunden enthält, wo dieselbe erfahrungsmässig weniger zu Lactonbildung geneigt ist. So wird o-Oxyphenylessigsäure erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das entsprechende Lacton verwandelt, während Cumarsäure nur durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Cumarin und Wasser zerfällt. Bei der Hydroalantdicarbonsäure befindet sich dagegen die OH-Gruppe in der Seitenkette, oder an einem theilweise hydrirten Kern, geht deshalb sehr leicht in Lacton über, wie die γ- und δ-Oxysäuren der aliphatischen Reihe — Oxyvaleriansäure etc. —, oder diejenigen Oxysäuren der aromatischen Reihe, welche, wie die o-Oxymethylbenzonsäure die OH-Gruppe an ein C der Seitenkette gebunden enthalten.

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen wurde noch versucht, durch Darstellung weiterer Derivate einen Einblick in die Constitution des Alantolactons zu gewinnen. Erschwerend wirkt dabei der Umstand, dass das Helenin so sehr leicht verharzt. Einwirkung von HJ, Br., PCl_5, HNO_3 geben immer nur harzige Produkte von unbestimmter Zusammensetzung. Nur ein gut krystallisirendes Nitrosochlorid konnte nach der von Wallach für Pinennitrosochlorid angegebenen Reaktion[1]) erhalten werden, jedoch musste auch hier, um eine einigermassen lohnende Ausbeute — 30 % des angewandten Lactons — zu erhalten, in verdünnter Lösung gearbeitet werden. Das Nitrosochlorid $C_{15}H_{20}O_2NOCl$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 112.

zersetzt sich schon in der Kälte mit Methyl- und Aethylalkohol unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung schön krystallisirender Methyl- resp. Aethylverbindungen. Dagegen konnten den von Wallach[1]) aus dem Pinennitrosochlorid dargestellten Basen analoge Verbindungen nicht erhalten werden, da das Alantonitrosochlorid bei Einwirkung von Ammoniak, Anilin etc. gleich tiefer gehende Zersetzung erleidet.

Oxydirende Mittel — Salpetersäure, Chromsäure — greifen das Alantolacton sehr leicht unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure an. Ferridcyankalium bleibt in der Kälte und bei 100° ohne Einwirkung, dagegen erhält man durch Kaliumpermanganat selbst in sehr verdünnter alkalischer Lösung nur Oxalsäure. Bei der Einwirkung auf Hydroalantolacton entstehen neben Oxalsäure noch reichliche Mengen Ameisensäure. Günstiger verläuft die Oxydation der Hydroalantdicarbonsäure vermittelst Permanganat in verdünnter alkalischer Lösung.

Man erhält dabei neben Oxalsäure und Ameisensäure ca. 60% der angewandten Hydroalantolactoncarbonsäure als saures in Wasser ziemlich lösliches Oel. Durch Neutralisiren mit Natriumcarbonatlösung, Eindampfen zur Krystallisation und Zersetzen der gereinigten Krystalle mittelst Salzsäure wurde daraus eine bei 213° konstant schmelzende Säure abgeschieden, welcher die Formel $C_{14}H_{18}O_6$ zukommen dürfte. Berechnet C = 59,57, H = 6,38; gefunden C = 59,68, H = 6,67.

Ihre Alkalisalze, sowie das Baryum- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich, das Silbersalz schwer löslich. Letzteres hinterliess

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 241.

beim Verbrennen 54,48 % Ag, während die Formel $C_{14}H_{18}Ag_3O_6$ 53,70 % Ag verlangt.

Das weitere Studium dieser Säure, mit dem ich augenblicklich beschäftigt bin, dürfte vielleicht geeignet sein, tieferen Einblick in die Constitution des Alantolactons zu verschaffen.

Vorstehende, schon vor einer Reihe von Jahren begonnene Arbeit wurde im Wintersemester 1893/94 in dem chemischen Institute der Universität Bonn fortgeführt und im Wintersemester 1894/95 beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle den Herren Professoren Geh. Regierungsrath Dr. Kekulé und Dr. Anschütz für das meiner Arbeit entgegengebrachte rege Interesse, sowie Herrn Privatdocenten Dr. Bredt für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen Dank abzustatten.